

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12)

(10)

DE 198 31 365 A 1

(21) Aktenzeichen: 198 31 365.9
(22) Anmeldetag: 13. 7. 98
(43) Offenlegungstag: 17. 6. 99

(41)

Int. Cl.

G 02 B 6/20

G 02 B 6/22

G 02 B 1/04

G 02 B 1/06

C 08 F 34/02

// C 07 C 43/13,317/04

DE 198 31 365 A 1

(65) Innere Priorität:

297 22 130. 2 15. 12. 97
197 56 197. 7 17. 12. 97
197 57 683. 4 23. 12. 97

(71) Anmelder:

Nath, Günther, Dr., 82031 Grünwald, DE

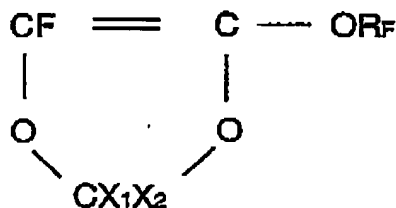
(72) Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Biegsamer Lichtleiter mit flüssigem Kern

(57) Lichtleiter mit flüssigem Kern und einem schlauchförmigen Mantel aus Plastik oder Glas, dessen innere Oberfläche mit einem perfluorierten Polymer im Dickenbereich von einigen μ beschichtet ist. Das perfluorierte Polymer ist ein Homopolymer oder Copolymer, welches Einheiten eines Fluordioxols von folgender Struktur enthält (TTD Dioxol):



worin R_F ein Perfluoralkyl mit 1-5 C-Atomen sein kann und X_1X_2 unabhängig voneinander aus -F oder -CF bestehen. Der TTD-Gehalt kann im Bereich von 30 bis 100 Mol Prozent liegen.

DE 198 31 365 A 1

Die Erfindung betrifft einen Flüssigkeitslichtleiter gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE-OS 42 33 087 ist ein Flüssigkeitslichtleiter bekannt, welcher einen zylindrischen schlauchartigen Mantel, bestehend aus einem Fluorkohlenstoff-Polymer, und einen vom Mantel umgebenen Kern aus einer lichtleitenden wäßrigen Lösung enthält. Der Mantel ist auf seiner Innenseite mit einer dünnen Schicht aus einem vollständig amorphen Copolymer, das auf einer Kombination von Tetrafluorethylen und einem perfluorierten zyklischen Ether basiert, überzogen. Das Copolymer, aus dem die Innenschicht besteht, ist von der Firma DuPont unter dem Handelsnamen Teflon® AF erhältlich.

Teflon® AF läßt sich in bestimmten perfluorierten Flüssigkeiten nur im Bereich weniger Prozente lösen, wobei sich als Lösungsmittel die Fluorinert-Flüssigkeiten FC 75 (Perfluoro(n-Butyl-Tetrahydrofuran)), FC 77 oder FC 40 von der Firma 3 M eignen. Das Aufbringen der AF-Schicht auf die Innenoberfläche eines Fluorkohlenstoff-Schlauches wie z. B. Teflon® FEP geschieht in einfacher Weise durch eine einmalige Benetzung der Schlauchinnenfläche mit der Teflon® AF-haltigen Lösung und anschließender Verdunstung des Lösungsmittels mit Hilfe eines Luftstromes oder Unterdrucks. Die Dicke der so erhaltenen Schicht beträgt nur einige wenige μ , was im Falle eines Teflon® FEP-Substrat-Schlauches oder eines Hyflon® MFA-Schlauches für die Glättung von Schlauchunebenheiten und für die Verbesserung der Totalreflexion von sichtbaren und ultravioletten Strahlen ausreichend ist, da sich FEP- und MFA-Schläuche mit einer sehr glatten Innenoberfläche extrudieren lassen (Rauigkeit: 10^{-2} - $10^{-1}\mu$). Die Vorteile der totalreflektierenden Teflon®-AF-Schicht bestehen in dem extrem niedrigen Brechungsindex des Materials im Bereich 1,29-1,32, der absoluten Transparenz, die mit Quarzglas vergleichbar ist, und der chemischen Inertheit. Als Flüssigkeiten für den Lichtleiter werden die bereits seit über zwanzig Jahren auf dem Markt bewährten, in DE 24 06 424 C2 und DE-OS 40 14 363.5 beschriebenen wäßrigen salzhaltigen Lösungen wie Chloride oder Phosphate wegen ihrer photochemischen Stabilität im ultravioletten Spektralbereich bevorzugt. Diese Flüssigkeiten, wie z. B. CaCl_2 in H_2O , NaH_2PO_4 in H_2O , sollten einen Brechungsindex aufweisen, der höher ist als der der totalreflektierenden Teflon® AF-Schicht, wobei wegen des extrem niedrigen Brechungsindex der Teflon® AF-Schicht bereits Brechzahlen ab $n = 1,36$ für die Flüssigkeit verwendet werden können. Ein Wert von mindestens 50° für den optischen Aperturwinkel 2α sollte erreicht werden, wobei sich α mit Hilfe der einfachen Formel:

$$\sin \alpha = \sqrt{n_{\text{Kern}}^2 - n_{\text{Mantel}}^2}$$

berechnen läßt.

Flüssigkeitslichtleiter mit einem Kern, bestehend aus einer wäßrigen Phosphat-Lösung wie z. B. einer Lösung von NaH_2PO_4 in Wasser, die eine besonders hohe photochemische Stabilität im kurzwelligen ultravioletten UVB und UVC Spektralbereich aufweist (s. P 40 14 363.5), lassen sich eigentlich nur durch Verwendung einer total reflektierenden Schicht mit einem Brechungsindex von etwa 1,31 wie z. B. mit Teflon® AF 1600 realisieren, da derartige Lösungen keinen wesentlich höheren Brechungsindex als $n = 1,38$ zulassen wegen Salzausfalls in der Kälte.

Schichten, bestehend aus Teflon® AF, haften nur gut auf Substraten, die wie AF ebenfalls aus Fluorkohlenstoff-Polymeren bestehen, insbesondere nach Durchführung eines Temperungsprozesses, bei welchem die Schicht und der Substratschlauch auf Temperaturen bis über die Temperatur des Glasüberganges der verwendeten AF-Modifikation erhitzt werden müssen.

Bei dem die Haftung verbessern und von DuPont vorgeschriebenen Temperungsprozeß muß das System Schicht-Substrat auf Temperaturen über 160°C erhitzt werden, was eigentlich nur von Substratmaterialien aus Fluorkohlenstoffpolymeren toleriert wird.

Des weiteren ist die geringe Löslichkeit der Teflon® AF-Modifikationen in den perfluorierten Lösungsmitteln FC 75/FC 77 (3M) zu nennen, die es nicht immer erlaubt, vor allem bei Substratschläuchen aus Hyflon® MFA oder Teflon® PFA, die erforderliche Mindestschichtdicke von bis zu 5μ (für Teflon® PFA) durch einen einmaligen Benetzungsvorgang der Schlauchinnenoberfläche mit der Teflon AF-Lösung zu erzeugen.

Extrudierte Schläuche aus Teflon® PFA haben im Vergleich zu solchen aus Teflon® FEP eine größere Rauigkeit der Innenoberfläche ($> 10^{-1}\mu$) und benötigen daher für optimale optische cladding-Funktion der Innenbeschichtung eine höhere Schichtdicke als FEP-Schläuche.

Ein gravierender Nachteil von Teflon® AF besteht in seinem extrem hohen Preis von US\$ 10,00 pro Gramm, der bei der Herstellung der Flüssigkeitslichtleiter merklich zu Buche schlägt.

Es wäre auch wünschenswert, ein optisches Beschichtungsmaterial für die Totalreflexion auch für andere Substratmaterialien als Teflon® FEP zur Verfügung zu haben, um Flüssigkeitslichtleiter mit anderen mechanischen Eigenschaften wie z. B. erhöhter Flexibilität herstellen zu können. Ein derartiges Beschichtungsmaterial sollte eine gegenüber Teflon AF wesentlich erhöhte Löslichkeit in fluorierten Flüssigkeiten besitzen, so daß durch einen einmaligen Benetzungsvorgang Schichtdicken bis zu 5μ erzielt werden können, wie sie z. B. für die Beschichtung von Teflon® PFA- oder THV (3M)-Schläuchen erforderlich sind.

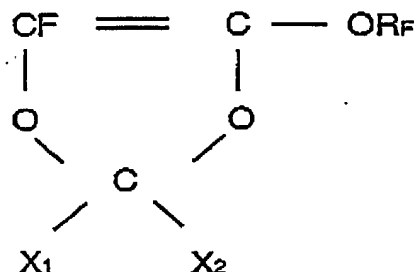
Dieses Beschichtungsmaterial wäre vorzugsweise ein perfluoriertes amorphes Polymer, welches eine Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb 160°C aufweist, so daß auch Substratmaterialien aus THV (3M), Polyurethan, Polyolefin, Polyethylen, Silikon und andere verwendet werden können, welche thermisch weniger belastbar sind. Solche Substratmaterialien erfordern schon wegen ihres wesentlich höheren Brechungsindex drastisch höhere Schichtdicken, da sie im Gegensatz zu den perfluorierten Substratschläuchen wie Teflon® FEP keinerlei unterstützende Funktion bei der Totalreflexion ausüben, insbesondere dann, wenn ihr Brechungsindex höher ist als der der Füllflüssigkeit.

Des weiteren sollte ein solches zu Teflon® AF alternatives perfluoriertes Beschichtungsmaterial weitestgehend transparent oder amorph sein, einen Brechungsindex besitzen, der möglichst unterhalb dem von H_2O liegt und ebenfalls wie Teflon® AF in gewissen perfluorierten Flüssigkeiten wie FC 75 oder FC 77 von 3M, vorzugsweise aber in erhöhtem Maße, löslich sein, so daß ein einfaches Beschichtungsverfahren für die Innenoberfläche von Plastik-Schläuchen durch

Letztlich wäre es wünschenswert, wenn das zu AF alternative perfluorierte amorphe Copolymer einfacher herzustellen wäre und somit auf dem Markt zu einem Preis deutlich unterhalb 10,00 US\$/g angeboten werden könnte.

Natürlich ist auch wichtig, daß das alternative Beschichtungsmaterial auf Teflon® FEP oder Hyflon® MFA oder THV (3M), den wichtigsten Schlauchmaterialien für Flüssigkeitslichtleiter, gut haftet, auf jeden Fall aber nach Durchführung eines Temperungsprozesses oberhalb der Glasübergangstemperatur des Beschichtungsmaterials.

Von der Firma Ausimont S.p.A. wird in der EO 0 633 257 B1 und in der EP 0 803 557 A1 ein perfluoriertes Copolymer von Tetrafluorethylen (TFE) beschrieben, welches neben TFE noch ein weiteres perfluoriertes Monomer in Form eines zyklischen perfluorierten Fluordioxols mit folgender Struktur enthält:



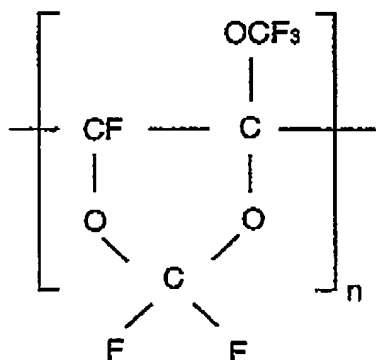
wobei R_F ein Perfluoralkyl mit 1-5 C-Atomen und X_1, X_2 unabhängig voneinander -F oder -CF₃ sein können (abgekürzt TTD).

Neben dem zyklischen perfluorierten Fluordioxol TTD können anstelle von oder zusätzlich zu TFE noch weitere Einheiten von perfluorierten Monomeren wie Hexafluorpropylen (HFP) oder Perfluoralkylvinyläther oder Perfluoro-2,2-Dimethyl-1,3-Dioxol (PDD) in dem Copolymer enthalten sein.

Man kann die quantitative Zusammensetzung dieses perfluorierten Copolymers aus den genannten Monomer-Komponenten so variieren, daß man ein weitestgehend amorphes Material erhält, welches in der Flüssigkeit FC 75 (3M) im Prozentbereich, und zwar bis zu 20%, löslich ist, einen optischen Brechungsindex (gemessen bei $\lambda = 400 \text{ nm}$) zwischen 1,315-1,325 aufweist, eine hervorragende Transparenz im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich hat und darüber hinaus eine Glasübergangstemperatur zwischen 60°C und 170°C je nach quantitativer molekularer Zusammensetzung besitzt.

Bevorzugt werden die Fluordioxole, bei denen X_1 und X_2 aus F bestehen und R_F aus CF₃ oder C₂F₅ besteht. Weiterhin werden Copolymere aus Einheiten von TFE und TTD bevorzugt, bei denen der molare Anteil von TTD zwischen 40% und 100% liegt, die eine äußerst geringe Restkristallinität besitzen und die sich zu mehr als 10 Gewichtsprozenten in perfluorierten Flüssigkeiten, wie z. B. FC 75 (3M) oder in niedrig siedenden Perfluoropolyäthern, wie z. B. Galden® D80, gut lösen lassen und somit eine wesentlich höhere Löslichkeit als Teflon® AF aufweisen, und zwar bei vergleichbaren Werten der Viskosität der Lösungen.

Darüber hinaus wird in der EP 0 633 257 B1 und in der EP 0 803 557 A1 ein Homopolymer aus dem 2,2,4-Trifluoro-5-Trifluoromethoxy-1,3-Dioxol beschrieben (abgekürzt TTD), welches folgende Struktur hat:



Für $n > 10$ ist dieses Homopolymer ein amorphes festes Fluoropolymer, welches glasklar ist, sich in gewissen perfluorierten Flüssigkeiten wie z. B. FC 75 (3M) im Prozentbereich löst, einen sehr niedrigen Brechungsindex besitzt und sich somit ebenso wie die vorher beschriebenen Copolymere TFE/TTD für optische Beschichtungen durch einfaches Benetzen eines Substrats mit dem gelösten Polymer eignet.

Da diese Ausimont-Materialien nicht, wie Teflon® AF, die technisch schwer zu beherrschende Monomer-Komponente PDD (Perfluoro-2,2-Dimethyl-1,3-Dioxol) enthalten, lassen sie sich auch einfacher herstellen und somit im Prinzip auch preiswerter anbieten.

Die Haftung des amorphen Copolymers von Ausimont, bestehend aus Einheiten von Tetrafluorethylen und dem Fluordioxol TTD oder einem Homopolymeren aus TTD-Einheiten, auf den Innenflächen der für Flüssigkeitslichtleiter bevorzugten Schlauchmaterialien aus Fluorkohlenstoff-Polymeren wie z. B. Teflon® FEP, Hyflon® MFA, THV (3M) ist hervorragend, insbesondere nach Temperung oberhalb der Glasübergangstemperatur der verwendeten Modifikation. Die

mit wässrigen salzhaltigen Lösungen, sowie die Erhöhung der numerischen Apertur der Lichtleiter durch Innenbeschichtung der FEP-Schläuche mit dem TTD-haltigen Ausimont-Copolymer TFE/TTD bzw. Homopolymer TTD ist ähnlich gut wie bei der Innenbeschichtung mit Teflon® AF so wie beschrieben in P 42 33 087. Besonders vorteilhaft ist jedoch, daß man jetzt mit dem gelösten Copolymer TFE/TTD aufgrund seiner im Vergleich zu Teflon® AF verbesserten Löslichkeit nicht nur Schläuche aus Teflon® FEP, sondern auch solche aus Hyflon® MFA, Teflon® PFA und THV (3M) in einfacher Weise durch einen einmaligen Benetzungsvorgang mit einer Innenschicht von bis zu 5 µ Dicke und sogar darüber hinaus versehen kann, was auch die Verwendung derartiger beschichteter Schläuche als Mantelschläuche für Flüssigkeitslichtleiter mit optimaler Transmission gestattet. Auch kann man dünnere Kapillarschläuche ($\varnothing_i < 3$ mm) aus Fluorkohlenstoff-Polymeren mit dem Ausimont Copolymer TFE/TTD leichter beschichten als mit Teflon® AF, weil hierfür die geringere Viskosität der Ausimont Polymerlösung bei gleichzeitig höherem Feststoffgehalt sehr günstig wirkt, und somit die Erzeugung einer ausreichenden Schichtdicke von einigen µ möglich ist.

Überraschenderweise läßt sich zu dem Copolymeren TFE/TTD bzw. dem Homopolymeren von TTD ein Perfluoropolyether (PFPE), wie z. B. Galden® (Ausimont) oder Fomblin® (Ausimont) oder Krytox® (DuPont) oder Demnum® (Dalkin) beimischen, wobei man bis zu 200 Gewichtsprozent des PFPE beimischen kann, um auf diese Weise die Kosten für eine Schicht mit definierter Schichtdicke weiter abzusenken. Die Mischschicht läßt sich in einfacher Weise herstellen, durch Beigabe einer entsprechenden Menge des PFPE in die TFE/TTD FC75-Lösung. Vorzugsweise hat der beige-mischte PFPE einen Siedepunkt $> 220^\circ\text{C}$, noch besser $> 250^\circ\text{C}$, so daß der PFPE bei Erwärmung nicht aus der Schicht ausdiffundiert.

Ebenfalls ist es unerwarteterweise möglich, eine transparente Mischschicht herzustellen, welche sowohl Anteile eines Copolymers von TFE/PDD (Teflon® AF) als auch Anteile von TFE/TTD (Ausimont Hyflon® AD) enthält, d. h., man kann eine Lösung in FC 75 herstellen, in der sowohl Teflon® AF als auch Hyflon® AD gelöst ist. Auf diese Weise erhält man Schichten, welche zwar nicht amorph, aber doch mehr transparent sind und alle denkbaren Zwischenwerte des Brechungsindex zwischen AF und AD je nach Mischungsverhältnis aufweisen können.

In einem ersten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Flüssigkeitslichtleiters besteht der schlauchförmige Mantel aus Teflon® FEP oder Hyflon® MFA und weist folgende Maße auf: $\varnothing_i = 5$ mm, $\varnothing_a = 6$ mm, $L = 3000$ mm. Auf seiner Innenoberfläche ist der FEP-Schlauch mit einer ca. 3–4 µ dicken Schicht aus dem Ausimont-Copolymer TFE/Fluoroxol TTD mit einem TTD-Gehalt von 60 Mol Prozent (Handelsname: Hyflon® AD 60) versehen, welche aus Lösung durch einfaches Benetzen der Schlauchinnenfläche mit dem gelösten Polymer und anschließender Verdunstung des perfluorierten Lösungsmittels (FC 75 von 3M) hergestellt wird.

Eine anschließende Temperung des mit dem Copolymer TFE/TTD beschichteten Schlauches oberhalb der Glasübergangstemperatur des Copolymers bei ca. 145°C – 180°C verbessert ganz wesentlich die Haftung der Schicht auf dem Substrat. Nach dem Tempern wird der beschichtete FEP-Schlauch mit einer wässrigen ionischen Lösung, z. B. mit einer wässrigen CaCl_2 ($n = 1,435$) oder NaH_2PO_4 ($n = 1,38$) Lösung gefüllt, wobei die offenen Enden des FEP-Schlauches in bekannter Weise mit zylindrischen polierten Stöpseln aus Quarzglas abgedichtet werden.

Statt wässriger ionischer Salzlösungen können als Füllflüssigkeiten auch Glykole wie z. B. Triethylenglykol oder DMSO mit Zusätzen von Wasser verwendet werden. Auch reines Wasser als Füllflüssigkeit weist schon eine geringe Lichtleitung auf wegen des kleineren Brechungsindex des amorphen Copolymers (TFE/TTD) bzw. Homopolymers (TTD) von Ausimont.

In den verschiedenen Füllflüssigkeiten vorkommendes H_2O kann auch teilweise oder ganz durch D_2O ersetzt werden, was eine Verbesserung der Transmission im roten Spektralbereich zur Folge hat.

Die Transmission eines derartigen, mit dem Copolymer TFE/TTD innen beschichteten Flüssigkeitslichtleiters im blauen und auch im nahen ultravioletten Spektralbereich beträgt 80%, wobei nur 65% Transmission gemessen wird, wenn der FEP-Schlauch innen nicht beschichtet ist. Die Flüssigkeit ist in diesem Ausführungsbeispiel eine wässrige CaCl_2 -Lösung mit $n = 1,435$, die in den letzten 20 Jahren auf dem Markt fast ausschließlich benutzte Standardflüssigkeit für Flüssigkeitslichtleiter mit Teflon® FEP-Schlauch.

Die Biegeverluste eines derartigen beschichteten Flüssigkeitslichtleiters (Dicke der Schicht = 4 µ, n Schicht = 1,323) reduzieren sich um ca. 100% gegenüber dem unbeschichteten Lichtleiter.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel eines Flüssigkeitslichtleiters gemäß der Erfindung ist der schlauchförmige Mantel ebenfalls wie im ersten Beispiel ein Teflon® FEP-Schlauch mit den Maßen: $\varnothing_i = 5$ mm, $L = 3000$ mm, der auf seiner Innenoberfläche mit einer Mischung aus Teflon® AF 1600 (zu 40 Gewichtsprozent) und Hyflon® AD 60 (zu 60 Gewichtsprozent) beschichtet ist. Die Dicke der Schicht beträgt 4,5 µ. Der optische Brechungsindex der Schicht beträgt $n = 1,317$. Die Füllflüssigkeit ist wieder, wie im ersten Beispiel, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $n = 1,435$.

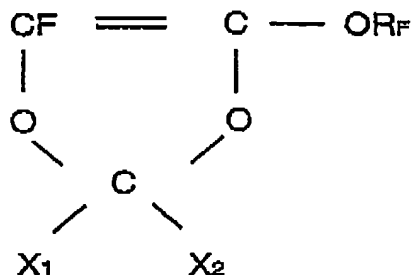
Die Transmission dieses Flüssigkeitslichtleiters beträgt ebenfalls 80% im blauen Spektralbereich und stellt somit ebenfalls einen Spitzenwert für innen beschichtete Flüssigkeitslichtleiter dar.

Der Vorteil der Mischschicht besteht darin, daß durch das Mischungsverhältnis AD zu AF sowohl der Brechungsindex als auch die Dicke der Schicht je nach Notwendigkeit für optimale Transmission eingestellt werden können. Die Haftung der Mischschicht auf Schläuchen aus Kohlenstoff-Fluor Polymeren, wie z. B. Teflon® FEP oder Hyflon® MFA, ist vor allem nach Temperung oberhalb 160°C hervorragend.

Es ist auch möglich, Mischschichten herzustellen, welche nicht nur die Komponenten Hyflon® AD und Teflon® AF, sondern zusätzlich noch als dritte Komponente einen der oben erwähnten Perfluoropolyether (PFPE) wie Fomblin®, Galden®, Krytox® oder Demnum® enthalten.

Alle drei Materialien: Hyflon® AD, Teflon® AF und PFPE lassen sich gleichzeitig in der perfluorierten Flüssigkeit (z. B. FC75 oder FC77 von 3M) im Prozentbereich lösen, und die komplexe Schicht kann in einfacher Weise durch einmaliges Benetzen der Schlauchinnenoberfläche mit der Lösung und abschließendem Abdunsten des Lösungsmittels hergestellt werden. Die Anwesenheit des PFPE-Öls in der Schicht erlaubt es, die elastischen Eigenschaften und die Haftfähigkeit der Schicht auf der jeweiligen Substratunterlage günstig zu beeinflussen. Die Schicht wird durch das PFPE elastischer und klebriger.

1. Flüssigkeitslichtleiter aus einem zylindrischen, schlauchförmigen Mantel aus Plastik oder Glas, der innen mit einer Flüssigkeit mit einem Brechungsindex $n_0 \geq 1,33$ gefüllt ist, wobei der Mantel auf seiner Innenoberfläche mit einer dünnen Schicht aus einem perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer mit geringer Restkristallinität, hoher Transparenz und mit einem Brechungsindex $< 1,33$ beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das perfluorierte Polymer bis zu 100% Mol-Gewichtsanteil eines perfluorierten, zyklischen Monomers enthält, welches aus der Gruppe der Fluordioxole stammt und folgende Struktur aufweist:

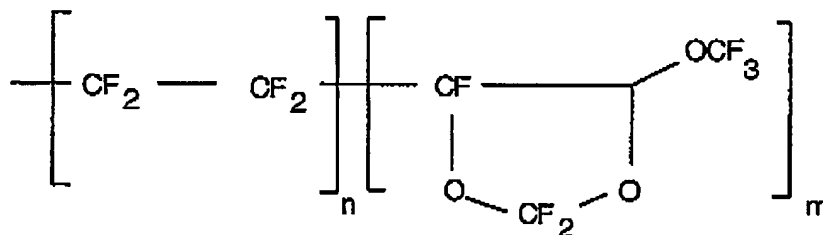


worin R_F ein Perfluoralkyl mit 1-5 C-Atomen ist und X_1 , bzw. X_2 aus -F und/oder $-\text{CF}_3$ besteht.

2. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Polymer neben dem Fluordioxol noch weitere copolymerisierbare, perfluorierte Monomer-Einheiten, wie z. B. Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) oder Perfluoralkylvinyläther oder Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD) enthält.

3. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende Polymer das Homopolymer aus 2,2,4-trifluoro-5-trifluormethoxy-1,3-dioxol (TTD) enthält.

4. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer ein Copolymer enthält, welches aus den Monomer-Einheiten von TFE und TTD zusammengesetzt ist und folgende Strukturformel hat:



5. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluordioxol mit einem Anteil des Mol-Gewichts von $\geq 10\%$ in dem die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer enthalten ist.

6. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymers zwischen 60°C und 170°C liegt.

7. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluordioxol mit einem Anteil des Mol-Gewichts von 10% bis 100% in dem die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer enthalten ist.

8. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Fluordioxols TTD zwischen 50% und 95% bezogen auf das Molgewicht des die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymers beträgt und daß die Glasübergangstemperatur größer 80°C ist.

9. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer einen beigemischten Perfluorpolyether mit einem Siedepunkt $\geq 220^\circ\text{C}$, wie z. B. Galden® (Ausimont), Fomblin® (Ausimont), Krytox® (DuPont) oder Demnum® (Daikin) enthält.

10. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Perfluorpolyether, welcher dem die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer beigemischt ist, in einem Gewichtsanteil von 5%-200%, gemessen an dem festen Polymerbestandteil der Schicht enthalten ist.

11. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer zusätzlich das amorphe Copolymer Teflon® AF enthält.

12. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Copolymer Teflon® AF in der Schicht mit einem Gewichtsanteil zwischen 5% und 80% enthalten ist und daß die Glasübergangstemperatur der Teflon® AF-Modifikation zwischen 120°C und 240°C liegt.

13. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schicht zwischen $0,1 \mu$ und 10μ liegt.

14. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der

15. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zylindrische, schlauchförmige Mantel aus einem Fluorkohlenstoffpolymer, wie Teflon® FEP oder Hyflon® MFA oder Teflon® PFA oder Teflon® PTFE oder Teflon® FTTB oder Teflon® PCTFE oder THV (3M) besteht.

16. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, daß der zylindrische, schlauchförmige Mantel aus Glas oder aus einem anderen nicht fluorhaltigen Plastikmaterial, wie z. B. PVC, Polyolefin, Polyurethan, Silikon oder PE besteht.

17. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die den Innenraum des schlauchförmigen, innen beschichteten Mantels ausfüllende Flüssigkeit Wasser ist oder eine wäßrige salzhaltige Lösung von z. B. CaCl_2 und/oder CaBr_2 , oder NaH_2PO_4 enthält, wobei Wasser auch schweres Wasser oder eine Mischung aus leichtem und schwerem Wasser sein kann.

18. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1-16, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit ein Glykol, wie z. B. Triethylenglykol, oder Dimethylsulfoxid (DMSO) enthält.

19. Verwendung von perfluorierten Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 1-12 für die Innenbeschichtung von flexiblen Mantelschläuchen aus Plastik für Flüssigkeitslichtleiter, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine Dicke von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ - $10\text{ }\mu\text{m}$ besitzt und die innere Totalreflexionsschicht des Flüssigkeitslichtleiters bildet, wobei die Schicht einen kleineren Brechungsindex als die Flüssigkeit besitzt.

20. Verwendung von perfluorierten Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 1-12 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden flexiblen Mantelschläuche der Flüssigkeitslichtleiter aus Fluorkohlenstoff-Polymeren bestehen.

21. Verwendung von perfluorierten Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 1-12, 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- und/oder die Copolymere in einer fluorierten oder perfluorierten Flüssigkeit im Konzentrationsbereich von mindestens 0,5-2 Gewichtsprozenten gelöst ist und daß die Innenbeschichtung von Mantelschläuchen für Flüssigkeitslichtleiter durch Benetzung der Schlauchinnenoberfläche mit dieser Lösung und anschließender Abdunstung des Lösungsmittels sowie einer darauf folgenden Temperung des beschichteten Schlauchs hergestellt wird.

IDEM No. 02-03-096A PAGE 1

(19) Federal Republic
of Germany
[Eagle]
German
Patent Office

(12) Published Patent Application
(10) DE 198 31 365 A1

(21) File Number: 198.31.365.9
(22) Application Date: 7/13/98
(43) Publication Date: 6/17/99

(51) Int. Cl.⁶
G 02 B 6/20
G 02 B 6/22
G 02 B 1/04
G 02 B 1/06
G 08 F 34/02
//C07C 43/13, 317/04

(60) Internal priority:

297 22 130.2 12/15/97
197 56 197.7 12/17/97
197 56 683.4 12/23/97

(71) Applicant:

Nath, Guenther, Dr., 82031 Gruenwald, DE

(72) Inventor

Same as applicant

The following information is taken from the documents submitted by the applicant

(54) Pliable light conductor with liquid core

(57) Light conductor with liquid core and a tubular sheath of plastic or glass, whose internal surface is coated with a perfluoridated polymer in the thickness range of a few μ . The perfluoridated polymer is homopolymer or copolymer, which contains units of a fluoride oxol of the following structure (TTD dioxol):

[See original for structure]

where R_F can be a perfluoroalkyl with 1-5 C atoms and X_1X_2 consist independently of each other of -F or -CF. The TTD content can lie in the range of 30 to 100 Mol.

IDEM No. 02-03-096A PAGE 2

Description

The invention concerns a liquid light conductor in accordance with the main concept of Claim 1.

A liquid light conductor from German Patent Application P 42 33 087 is known, which includes a cylindrical tubular sheath consisting of a fluorocarbon polymer and a core surrounded by the sheath of a light conducting aqueous solution. On its inner surface, the sheath is covered with a thin coating of a completely amorphous copolymer that is based on a combination of tetrafluoroethylene and a perfluorinated cyclic ether. The copolymer of which the inner coating consists is available from the DuPont company under the trade name Teflon® AF.

Teflon® AF, insoluble in certain perfluorinated liquids only in the range of a few percent, where fluorinated liquids FC 75 (perfluoro(n-butyl-tetrahydrofuran)), FC 77 or FC 40 from the 3M company are suitable as solvents. The application of the AF coating to the internal surface of a fluorocarbon tube such as, for example, Teflon® FEP, is done simply, through the one-time polymerization of the tube inner surface with the solution containing Teflon® AF and then evaporating the solvent with the aid of an air stream or partial vacuum. The thickness of the coating so obtained is only a few μ , which is sufficient in the case of a Teflon® FEP substratum tube or a Hyflon® MFA tube for the smoothing of the irregularities in the hose and for the improvement of the total reflection of visible and ultraviolet rays, since FEP and MFA tubes can be extruded with a very smooth internal surface (roughness: $10^{-2} - 10^{-1} \mu$). The advantages of the totally reflecting Teflon® AF coating consists in the extremely low refractive index of the material in the range of 1.29 – 1.32, the absolute transparency that is comparable to quartz glass and its chemical inertness. As liquids for the light conductor, the aqueous salt-containing solutions such as chlorides or phosphates in DE 24 06 424 C2 and DE-OS 40 14 363.5 that have been proven already for over twenty years on the market are preferred, due to their photochemical stability in the ultraviolet spectral range. These liquids, such as for example CaCl_2 in H_2O , NaH_2PO_4 in H_2O , should have a refractive index that is higher than that of the total reflecting Teflon® AF coating, where, due to the extremely low refractive index of the Teflon® AF coating, refractive indices as low as $n = 1.36$ can be used for the liquid. A value of at least 50° should be reached for the optical aperture angle $2__$, where $_$ can be calculated with the aid of the simple formula:

[see original for formula; Kern = core; Mantel = sheath]

Liquid light conductors with a core consisting of an aqueous phosphate solution such as, for example, a solution of NaH_2PO_4 in water, which has an especially high photochemical stability in the short-wave ultraviolet UVB and UVC spectral range (cf. P 40 14 363.5), can be achieved actually only through the use of a total reflective coating with a refractive index of about 1.31 such as, for example, with Teflon® AF 1600, since such solutions do not permit a substantially higher refractive index as $n = 1.38$, due to the salt precipitation at low temperatures.

Coatings, consisting of Teflon® AF, adhere well only to substrata which, like AF also consist of fluorocarbon polymers, especially after the carrying out of a tempering process in which the coating and the substratum tube must be heated to temperatures of above the temperature of the glass transition of the AF modification used.

In the tempering process that improves adhesion and is prescribed by DuPont, the substratum system must be heated to temperatures above 160°C , which is actually tolerated only by substratum materials of fluorocarbon polymers.

IDEM No. 02-03-096A PAGE 3

Furthermore, the low solubility of Teflon® AF modifications in perfluorinated solvents FC 75/FC77 (3M) must be mentioned, which does not always make it possible, especially in the case of substratum tubes made of Hyflon® MFA or Teflon® PFA, to achieve the required minimum coating thickness of up to 5 μ (for Teflon® PFA) through a single polymerization process, on the tube's internal surface with the Teflon® AF solution.

Extruded tubes made of Teflon® PFA have, by comparison to those of Teflon® FEP, greater roughness of the internal surface ($> 10^{-1} \mu$) and therefore for an optimal optical cladding function of the internal coating need a higher coating thickness than FEP tubes.

A grave disadvantage of Teflon® AF consists in its extremely high price of US \$10.00 per gram, which noticeably affects the costs of manufacture of liquid light conductor.

It would also be desirable to have available an optical coating material for total reflection for other substratum materials than Teflon® FEP as well, in order to manufacture liquid light conductors with other mechanical properties such as, for example, higher flexibility. Such a coating material should possess a substantially higher solubility in fluorinated liquids, as compared to Teflon® AF, so that through a one-time polymerization process, coating layers of up to 5 μ can be achieved, as is necessary, for example, for the coating of Teflon® PFA or THV (3M) tubes.

This coating materials would preferably be a perfluorinated amorphous polymer that has a glass transition temperature well below 160°C, so that even the substratum materials of THV (3M), polyurethane, polyolefin, silicone and others can be used, which are less thermally resistant. Such substratum materials require, due to their substantially higher refractive index, drastically higher coating thicknesses, since in contrast to the perfluorinated substratum tubes such as Teflon® FEP they exercise no supporting function whatever in total reflection, especially if their refractive index is higher than that of the filling liquid.

Furthermore, such a perfluorinated coating material alternative to Teflon® AF, must, to the greatest extent possible, be transparent or amorphous like Teflon® AF, must have a refractive index that lies as far as possible below that of H₂O and must be soluble in the percentage range, just as Teflon® AF is in certain perfluorinated liquids such as FC75 or FC77 from 3M, but preferably to a greater extent, so that a simple coating procedure is possible for the internal surface of plastic tubes through one-time polymerization with the solution of the amorphous fluoropolymer.

Finally, it would be desirable if the perfluorinated amorphous copolymer were easier to manufacture and therefore could be offered on the market at a price substantially below \$10.00 per gram.

Naturally, it is also important that the alternative coating material adhere well to Teflon® FEP or Hyflon® MFA or THV (3M), the most important tube materials for liquid light conductors, in any case, after the performance of a tempering procedure above the glass transition temperature of the coating material.

The company Ausimont S.p.A. describes, in EO 0 633 257 B 1 and in EP 0 803 557 A1, a perfluorinated copolymer of tetrafluoroethylene (TFE), which, in addition to TFE, contains a further perfluorinated monomer in the form of a cyclic perfluorinated fluorodioxol (PFD) with the following structure:

[See original for structure]

where R_F can be a perfluoroalkyl with 1-5 C atoms and X₁X₂ consist independently of each other of -F or -CF₃ (abbreviated TTD).

IDEM No. 02-03-096A PAGE 4

In addition to the cyclic perfluorinated fluorodioxol TTD, instead of or in addition to TFE, still further units of perfluorinated monomers such as hexafluoropropylene (HFP) or perfluoropropyl vinyl ether or perfluoro-2,2 dimethyl-1,3 dioxol (PDD) may be contained in the copolymer.

The quantitative composition of these perfluorinated copolymers of the above-named monomer components can be varied in such a manner that a material that is amorphous to the greatest extent possible is obtained, which is soluble in the liquid FC 75 (3M) in the percentage range, and indeed up to 20%, with an optical refractive index (measured at $\lambda = 400$ nm) between 1.315 – 1.325, which has an outstanding transparency in the ultraviolet and visible spectral range and furthermore has a glass transition temperature between 60°C and 170°C, depending upon the quantitative molecular composition.

Preference is given to the fluorodioxols, in which X1 and X2 consist of F and RF of CF₃ or C₂F₅. Furthermore, copolymers of units of TFE and TTD are preferred, in which the molar portion of TTD is between 40% and 100%, which have an extremely low residual crystallinity and which dissolve well to more than 10% by weight in perfluorinated liquids such as, for example, FC 75 (3M) or in low boiling point perfluoropolyethers such as, for example, Galden® D80, and therefore have a substantially higher solubility than Teflon® AF, and indeed with comparable values of viscosity of the solutions.

In addition to this, in EP 0 633 257 B1 and in EP 0 803 557 A1, a homopolymer consisting of 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3 dioxol (abbreviated TTD) is described, which has the following structure:

[See original for structure]

For $n > 10$, this homopolymer is an amorphous solid fluoropolymer, which is clear as glass, which dissolves in certain perfluorinated liquids such as, for example, FC 75 (3M) within the percentage range, has a very low refractive index and therefore, like the copolymers TFE/TTD described above, is suitable for optical coatings through a single polymerization of a substratum with the dissolved polymer.

Since these Ausimont materials do not contain, as does Teflon® AF, the PDD monomer component (perfluoro-2,2, dimethyl-1,3-dioxol), which is technically difficult to manage, it is also easier to manufacture and can be offered for sale in principle at a lower price.

The adhesion of the amorphous polymer from Ausimont, consisting of units of tetrafluoroethylene and fluorodioxol TTD or a homopolymer of TTD units, to the interior surfaces of the tube materials preferred for liquid light conductors, consisting of fluorocarbon polymers such as, for example, Teflon® FEP, Hyflon® MFA, THV (3M), is outstanding, especially after tempering about the glass transition temperature of the modification used. An improvement in transmission of known liquid light conductors, consisting of Teflon® FEP tubes, filled with aqueous salt solutions, as well as the increase in the numerical aperture of the light conductor as a result of internal coating of the FEP tubes with the TFE/TTD or homopolymer TTD Ausimont copolymer, is as good as with the internal coating of Teflon® AF, as described in P 42 33 087. However, it is especially advantageous that it is now possible to apply an internal coating of up to 5 μ thickness and even more with the dissolved TFE/TTD copolymer, due to its improved solubility in comparison with Teflon® AF, not only to tubes made of Teflon® FEP, but also to those made of Hyflon® MFA, Teflon® PFA and THV (3M), in a simple manner through a one-time polymerization process, which also permits the use of such coated tubes as sheath tubes for liquid light conductors with optimum transmission. It is also easier to coat thinner capillary tubes (inside $\varnothing < 3$ mm) made of fluorocarbon polymers with the TFE/TTD Ausimont polymer than Teflon® AF, because for this the lower viscosity of the Ausimont polymer solution works very favorably with simultaneously higher solid content and therefore it is possible to create a sufficient coating thickness of several μ .

IDEM No. 02-03-096A PAGE 5

Surprisingly, it is possible to mix in with the TFE/TTD copolymers or the homopolymers of TTD a perfluoropolyether (PFPE), such as, for example, Galden® (Ausimont) or Fomblin® (Ausimont) or Krytox® (DuPont) or Demnum® (Daikin), where up to 200 percent of the weight of the PFPE can be mixed in, so as to lower the costs still further in this manner of a coating with a defined coating thickness. The mixed coating can be produced in a simple manner by adding a corresponding amount of the PFPE into the TFE/PFD-FC 75 solution. Preferably, the PFPE added has a boiling point $> 220^{\circ}\text{C}$, even better $> 250^{\circ}\text{C}$, so that the PFPE does not diffuse out of the coating when heated.

It is also unexpectedly possible to produce a transparent mixture coating that contains both a quantity of a copolymer of TFE/PDD (Teflon® AF) and quantities of TFE/TTD (Ausimont Hyflon® AD), that is, it is possible to produce a solution in FC 75 in which both Teflon® AF and Hyflon® AD are dissolved. In this manner, coatings are achieved which, while not amorphous, are more transparent and can contain all possible intermediate values of the refractive index between AF and AD, according to the mixing ratio.

In a first sample embodiment of the liquid light conductor in accordance with the invention, the tubular sheath consists of Teflon® FEP or Hyflon® MFA and has the following dimensions: inside $\varnothing = 5$ mm, outside $\varnothing = 6$ mm, $L = 3000$ mm. On its internal surface, the FEP tube is provided with an approximately $3\text{--}4\text{ }\mu$ thick coating of the TFE/fluorodioxol TTD Ausimont copolymer with a TTD content of 60 mol percent (trade name: Hyflon® AD 60), which is produced from solution by one-time polymerization of the tube's inner surface with the dissolved polymer and subsequent evaporation of the perfluorinated solvent (FC 75 from 3M).

A subsequent tempering of the tube coated with the TFE/TDD copolymer above the glass transition temperature of the copolymers at about $145^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$ improves the adhesion of the coating on the substratum. After tempering, the coated FEP tube is filled with an aqueous ionic solution, for example, with an aqueous CaCl_2 ($n = 1.435$) or NaH_2PO_4 ($n = 1.38$) solution, where the open ends of the FEP tube are sealed in a known manner with cylindrical polished plugs made of quartz glass.

Instead of aqueous ionic salt solutions, glycols such as, for example, triethylene glycol or DMSO with added water can be used. Even pure water as a fill liquid will conduct light, due to the low refractive index of the amorphous copolymer (TFE/TDD) or homopolymer (TDD) from Ausimont.

The H_2O in the various fill liquids can also be partially or entirely replaced with D_2O , which results in an improvement of the transmission in the red spectral area.

The transmission of such a liquid light conductor in the blue and also in the ultraviolet spectral areas is over 80%, where only 65% transmission is measured if the FEP tube is not coated internally. In the sample embodiment, the liquid is an aqueous CaCl_2 solution with $n = 1.435$, which, in the last 20 years, has been the standard liquid used almost exclusively on the market for liquid light conductors with Teflon® FEP tubing.

The bending losses of such a coated liquid light conductor (coating thickness $= 4\text{ }\mu$, n coating $= 1.323$) are reduced by about 100% compared to the uncoated light conductor.

In a second sample embodiment of a liquid light conductor in accordance with the invention, the tubular sheath is also, as in the first example, a Teflon® FEP tube with the dimensions: inside $\varnothing = 5$ mm, $L = 3000$ mm, which is coated on its internal surface with a mixture of Teflon® AP 1600 (40% by weight) and Hyflon® AD 60 (60% by weight). The thickness of the coating is $4.5\text{ }\mu$. The optical refractive index of the coating is $n = 1.317$. The filling liquid is again, as in the first example, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $n = 1.435$.

The transmission of this liquid light conductor is also 80% in the blue spectral range, and therefore also represents a peak value for liquid light conductors that are internally coated.

IDEM No. 02-03-096A PAGE 6

The advantage of the mixed coating consists in the fact that, by means of the mixing ratio AD to AF, both the refractive index and the thickness of the coating may be adjusted as needed for optimum transmission. Adhesion of the mixture coating to tubes made of carbon-fluorine polymers such as Teflon® FEP or Hyflon® MFA is outstanding, especially after tempering above 160°C.

It is also possible to produce mixed coatings, which contain not only the components Hyflon® AD and Teflon® AF, but in addition, as third components, one of the above mentioned perfluoropolyethers (PFPE), such as Fomblin®, Galden®, Krytox® or Demnum®.

All three materials: Hyflon® AD, Teflon® AF and PFPE, can be dissolved simultaneously in the perfluorinated liquid (for example, FC75 or FC77 from 3M) in the percentage range, and the complex coating can be produced by a one-time polymerization of the inner surface of the tube with the solution and a subsequent evaporation of the solvent. The presence of PFPE oil in the coating makes it possible to influence favorably the elastic properties and the adhesion of the coating to the underlying substratum in each case. The PFPE makes the coating more elastic and stickier.

IDEM No. 02-03-096A PAGE 7

Parent Claims

1. Liquid light conductor made of a cylindrical tubular sheath of plastic or glass, which, on its inside, is filled with a liquid with a refractive index $n_0 \geq 1.33$, where the sheath is coated on its internal surface with a thin coating of a copolymer with low residual crystallinity, high transparency and with a refractive index ≤ 1.325 , characterized in that, the copolymer consists of the monomer tetrafluoroethylene and at least one further perfluorinated cyclic monomer, which comes from the group of the fluorodioxols and has the following structure:

[see original for structure]

where R_F is a perfluoroalkyl with 1 – 5 C atoms and X_1 and/or X_2 consist of $-F$ or $-CF_3$.

2. Liquid light conductor according to Claim 1, characterized in that, the perfluorinated polymer forming the coating, in addition to the fluorodioxol, contains further copolymerizable perfluorinated monomers such as, for example, tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropylene (HFP) or perfluoroalkyl vinyl ether or perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD).

3. Liquid light conductor according to Claim 1, characterized in that, the polymer that forms the coating contains the homopolymer of 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxol (TTD).

4. Liquid light conductor according to Claim 1 and 2, characterized in that, the perfluorinated fluorocarbon polymer forming the coating contains a copolymer that is composed of the monomer units of TFE and TTD and has the following structural formula:

[See original for structure]

5. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the fluorodioxol is contained in the perfluorinated fluorocarbon polymer that forms the coating with a proportion of the mol weight of $\geq 10\%$.

6. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the glass transition temperature of the perfluorinated fluorocarbon polymer that forms the coating is between 60°C and 170°C .

7. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the fluorodioxol is contained with a proportion of the mol weight of 10% to 100% in the fluorocarbon polymer that forms the coating.

8. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the proportion of the fluorodioxol TTD is between 50% and 95% referred to the mol weight of the perfluorinated fluorocarbon polymer that forms the coating, and that the glass transition temperature is greater than 80°C .

9. Liquid light conductor according to one of the Claims 1-8, characterized in that, the perfluorinated fluorocarbon polymer that forms the coating contains, mixed into it, perfluoropolyether with a boiling point $\geq 220^\circ\text{C}$, such as, for example, Galden® (Ausimont), Fomblin® (Ausimont), Krytox® (DuPont) or Demnum® (Daikin).

10. Liquid light conductor according to Claim 9, characterized in that, the perfluoropolyether that is mixed into the fluorocarbon polymer to the perfluorinated fluorocarbon polymer that forms the coating, is contained in a weight ratio of 5% - 200% measured against the solid polymer component of the coating.

11. Liquid light conductor according to one of the Claims 1-10, characterized in that, the perfluorinated fluorocarbon polymer that forms the coating contains, in addition, the amorphous copolymer Teflon® AF.

IDEM No. 02-03-096A PAGE 8

12. Liquid light conductor according to Claim 11, characterized in that, the amorphous copolymer Teflon® AF is contained in the coating with a proportion by weight of between 5% and 80% and that the glass transition temperature of the Teflon® AF modification lies between 120°C and 240°C.
13. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the thickness of the coating lies between 0.1 μ and 10 μ .
14. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the thickness of the coating is 2-6 μ .
15. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the cylindrical tubular sheath consists of a fluorocarbon polymer such as Teflon® FEP or Hyflon® MFA or Teflon® PFA or Teflon® PTFE or Teflon® ETFE or Teflon® PCTFE or THV (3M).
16. Liquid light conductor according to one of the Claims 1-14, characterized in that, the cylindrical tubular sheath is made of glass or another non-fluorine containing plastic material, such as, for example, PVC, polyolefin, polyurethane, silicone or PE.
17. Liquid light conductor according to one of the foregoing Claims, characterized in that, the liquid filling the interior of the tubular sheath that is coated internally is water or an aqueous salt solution of, for example, CaCl_2 or CaBr_2 , or NaH_2PO_4 where the water can also be heavy water or a mixture of light and heavy water.
18. Liquid light conductor according to one of the Claims 1-16, characterized in that, the liquid contains a glycol such as, for example, triethylene glycol, or dimethylsulfoxide (DMSO).
19. The use of perfluorinated homopolymers or copolymers according to Claims 1-12 for the internal coating of flexible sheath tubes made of plastic for liquid light conductors, characterized in that, the coating has a thickness of 0.1 μ - 10 μ and which forms the internal total reflection coating of the liquid light conductor, where the coating has a lower refractive index than the liquid.
20. The use of perfluorinated homopolymers or copolymers according to Claims 1-12 and 19, characterized in that, the flexible sheath tubing of the liquid light conductor to be coated consists of fluorocarbon polymers.
21. The use of perfluorinated homopolymers or copolymers according to Claims 1-12, 19 or 20, characterized in that, the homopolymer or copolymer is dissolved in a fluorinated or perfluorinated liquid in the concentration range of at least 0.5-2 percent by weight, and that the internal coating of sheath tubing for liquid light conductors is produced through the polymerization of the tube's internal surface with the solution and subsequent evaporation of the solvent, as well as a subsequent tempering of the coated tube.